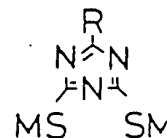


- (54) EMULSION REACTIVE WITH METAL
 (11) 61-223062 (A) (43) 3.10.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-65587 (22) 29.3.1985
 (71) TOA DENKA K.K.(1) (72) KUNIO MORI(2)
 (51) Int. Cl.⁴ C09D5/02, C09D5/08, C23C22/74, C23F11/00//C07D251/46

PURPOSE: The titled emulsion which is easily reacted with the surface of a metal to form an organic film of coating which is unremovable even if it is brought into contact with heat or solvents, obtained by blending an aqueous solution of a specific triazinedithiol compound with a slightly water-soluble or water-insoluble organic compound.

CONSTITUTION: (A) 100g water is blended with (B) 0.01~20pts.wt. triazinedithiol shown by the formula (number of atoms of main chain of substituent group R is 8~36; at least one of M is compound consisting of H, Na, Li, K, Rb, and Cs), and (C) 0.01~20pts.wt. slightly water-soluble or water-insoluble organic compound (e.g., higher alcohol, etc.), to give the emulsion.



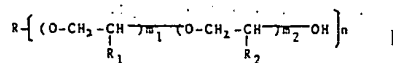
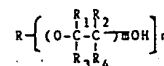
- (54) ANTIFOULING COATING COMPOUND
 (11) 61-223063 (A) (43) 3.10.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-66354 (22) 28.3.1985
 (71) NIPPON PAINT CO LTD (72) YOJI HIRASAWA(1)
 (51) Int. Cl.⁴ C09D5/14, C09D3/727

PURPOSE: An antifouling coating compound having a low content of organotin salt and effectively antifouling action, comprising an acrylic copolymer containing a specific amount of a triorganotin salt unit of an olefinic unsaturated carboxylic acid and a specific hydrophilic hydrolysis promoter.

CONSTITUTION: An acrylic copolymer containing 30~55wt% one or more triorganotin salts of olefinic unsaturated carboxylic acids is blended with preferably 5~200wt% based on the acrylic copolymer of a hydrophilic hydrolysis promoter {preferably compound shown by the formula II [R_1 is H, or lower alkyl; R_2 is (alkoxy)alkyl, or aryl(oxyalkyl); m_1 and m_2 are ≥ 1] shown by the formula I (R is polyhydric alcohol organic residue; n is number of hydroxyl groups of the organic group and ≥ 2 ; R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 are H, or hydrocarbon residue; m is ≥ 2), to give the aimed antifouling coating compound.

EFFECT: A film of coating has proper solubility in sea water, and improved long-period antifouling performance.

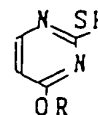
USE: Ships and underwater structures.



- (54) MAGNETIC PAINT
 (11) 61-223064 (A) (43) 3.10.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-63198 (22) 29.3.1985
 (71) CANON INC (72) KAZUE SAKURAI(1)
 (51) Int. Cl.⁴ C09D5/23, G11B5/702, G11B5/712

PURPOSE: To provide a magnetic paint for magnetic recording medium, containing a 2-thiouracil (derivative) as a dispersant, having excellent dispersibility of magnetic powder and capable of forming a magnetic recording medium having excellent magnetic properties.

CONSTITUTION: A composition composed of a conventional magnetic powder such as Fe-Co-Ni alloy, a binder, an abrasive, etc., is added with preferably 0.5~10pts.wt. (based on the magnetic powder) of one or more dispersants selected from 2-thiouracil and its derivative of formula (R is H or 1~10C alkyl). The mixture is mixed thoroughly with a kneader, etc., transferred to a stirrer, and added with a curing agent, etc., to obtain the objective magnetic paint.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-223062

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月3日

C 09 D 5/02
5/08
C 23 C 22/74
C 23 F 11/00
// C 07 D 251/46

6516-4J
6516-4J
6793-4K
7128-4K
6664-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 金属との反応性エマルジョン

⑯ 特 願 昭60-65587

⑰ 出 願 昭60(1985)3月29日

⑱ 発 明 者 森 邦 夫 盛岡市高松4-17-20
⑱ 発 明 者 中 村 儀 郎 盛岡市高松2-8-51
⑱ 発 明 者 佐々木 八重子 盛岡市青山3-29-15
⑲ 出 願 人 有限会社 東亜電化 岩手県岩手郡玉山村大字波民字岩鼻20-7
⑲ 出 願 人 森 邦 夫 盛岡市高松4-17-20
⑲ 代 理 人 弁理士 瀬川 幹夫

明 細 書

1. 発明の名称

金属との反応性エマルジョン

2. 特許請求の範囲

下記的一般式で示されるトリアジンジチオール
のうちの置換基Rの主鎖の原子数が8~38
で、Mの少なくとも1つ又は2つがH、Na、
Li、K、Rb、Csからなる化合物と水に難
溶又は不溶性有機化合物を混合して得られるこ
とを特徴とする金属との反応性エマルジョン。



3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は金属の表面処理に用いる全く新規な
金属との反応性エマルジョンに関するものであ
る。

(従来技術とその問題点)

従来、金属表面に有機皮膜を生成させる方法
としては、(1)ポリマー溶液に浸漬する方法、
(2)ポリマーラテックスに浸漬する方法、(3)
塗料をはけでぬる方法などが行なわれている。

これらの方法は簡単な操作でできるために実
用的であるが、しかし、上記方法によって金属
表面に形成された有機皮膜は金属との界面で一
次結合したものでないため、熱、溶剤などに
よって剥離しやすく、耐食性も十分でない。さ
らに、これらは皮膜の厚さを管理しにくい、皮
膜のむらができやすいなどの問題点も多い。

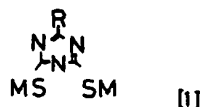
(発明の技術的課題)

本発明は金属表面と容易に反応して熱や溶剤
と接触しても剥離することのない有機皮膜を金
属表面上に生成させることができ、しかも皮膜
の厚さも自由に制御できる金属表面処理用反応
性エマルジョンを提案することを目的とする。

(課題を解決するための技術的手段)

上記課題を解決するため、本発明に係る金属
表面と反応する反応性エマルジョンは、下記の

一般式で示されるトリアジンジチオールのうち、置換基Rの主鎖の原子数が8~38で、Mの少なくとも1つ又は2つがH、Na、Li、K、Rb、Csからなる化合物と水に難溶又は不溶性有機化合物を混合して得られることを特徴とする。



(実施例)

以下、本発明の実施例について説明する。

本発明は浸漬法により金属表面に有機皮膜を生成させる金属表面処理に供される金属との反応性エマルジョンに関するものである。

反応性エマルジョンについてはすでに松本ら(高分子論文集巻281頁(1983年))の研究があるが、これらはポリマーエマルジョンの粒子表面を改質して得ているが、本発明の目的である金属表面と容易に反応して強固な結合をつく

状態では-SNa、-SH基の一部が反応して-SCuとなるに過ぎないが、これを熱処理すると-SNa、-SH基自身又はこれらと有機化合物が反応して、高分子膜を形成することになる。従って熱処理後、耐熱、耐油性に優れた有機皮膜が形成される。熱処理前の低分子化合物からなるエマルジョン皮膜は有機溶剤に非常に溶けやすい。

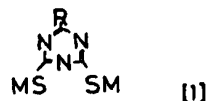
次に、反応性エマルジョンの調整法と金属の表面処理法について詳細に述べる。

反応性エマルジョンはトリアジンジチオール類、難溶性又は不溶性有機化合物、及び水の三成分から構成される。トリアジンジチオール類とは、一般式(1)で示され、置換基Rの主鎖の原子数が8以上38以下のもので、かつMの少なくとも一つがH、Na、Li、K、Rb、Csなどからなる水溶性化合物である。Rを具体的に示すと-NHC₄H₉、-NHC₈H₁₇、-NHC₁₂H₂₅、-NHC₁₆H₃₃、-N(C₄H₉)₂、-N(C₈H₁₇)₂、-N(C₁₆H₃₃)₂、-N(CH₂○)₂、-NHCH₂CH₂○、-NH-○-C₄H₉、-NH-○-C₈H₁₇、-SC₈H₁₇、

のような作用はない。

本発明者らは先にトリアジンジチオール化合物が多く金属表面と強固に反応することを見出した(森・中村:日本化学会誌、第9号、788頁(1977年)、第11号、1477頁(1979年))。これらの水溶液に、激しい攪拌下で難溶性又は不溶性有機化合物を滴下すると、乳濁したエマルジョンが得られ、これに金属板を浸漬後、熱処理すると、耐熱、耐溶剤にすぐれた有機皮膜が生成することを見出した。すなわち、トリアジンジチオール化合物の水溶液に、攪拌下で難溶性または不溶性有機化合物を滴下すると、トリアジンジチオールの親水部分を外側に、親油部分を内側にしたミセルの内側に有機化合物が入り込んだエマルジョンが得られる。これに金属、例えば銅を浸漬する。すると、トリアジンジチオールの親水部分、例えば-SNa、-SH基が表面の金属またはその酸化物と容易に反応して、-SCuとなり、エマルジョン粒子全体が金属表面上に化学的に吸着する。この

-SC₁₂H₂₅、-SCH₂CH(OH)、CH₃OCOC₈H₁₇などを上げることができる。主鎖の原子数が8以下では生成したエマルジョンの安定性が著しく低くなるか、又はエマルジョンは全くできない。又38以上になると、(1)の溶解性が著しく低下するためやはりエマルジョンは生成しにくい。(1)の添加量はその溶解性にもよるが一般に水100gに対し0.01~20重量部、好ましくは0.1~5重量部である。



難溶性及び不溶性有機化合物とは高級アルコール、高級脂肪酸及びそのエステル、ビニル化合物、パラフィン、シリコンオイル、可塑剤、ポリエーテルなど20℃で液体の化合物であれば何でも良い。これらの主なものを次に上げると、オレイルアルコール、ウンデシルアルコール、ステアシルアルコール、ドデシルアルコ

ール、リナロール、オレイン酸、リノレン酸、リノール酸、ステアリン酸、オレイン酸アリル、リノレン酸エチル、リノレン酸オクチル、ステアリン酸アリル、酢酸ビニル、ステレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸オクチル、アクリル酸ブチル、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサジエチレングリコールジメタクリレート、ジオクチルフタレート、亜麻仁油、大豆油、ドデシルジスルフィド、ポリエチレングリコールオクチルエーテル、WD-40、シェルゾールなどがある。これらの有機化合物の添加量は目的によって異なるが、一般に水100gに対して0.01~20重量部、好ましくは0.1~5重量部である。しかし、安定なエマルジョンを得るためにはトリアジンジチオール類に対する有機化合物の添加割合に限界がある。この限界値はトリアジンジチオールの種類と有機化合物の種類で異なるため限定できないが、多くの場合、0.1重量部以上である。

反応性エマルジョンの調整はまず、水100gに

な形状の金属製品などを意味する。これらは処理する前に脱脂及び酸洗など通常の金属の表面処理で行なう前処理を行なうことが望ましい。

通常の場合、上記金属をこれら反応性エマルジョンに0~100℃で1秒から60分間浸漬する。低温では長時間の、又高温では短時間の浸漬で十分である。浸漬後かき水洗いし、遠心分離器で水切りを行なう。これを50~200℃の熱風炉中に1~120分間放置して熱処理すると表面に有機皮膜が生成された金属製品が得られる。

次に、上記反応性エマルジョンを用いた金属表面処理の実施例について説明する。

実施例1

トリアジンジチオール化合物0.4gと水200gを300mlのトルビーカーに入れ、20℃で攪拌（大和ラボスターLD-08）しながら有機化合物を1ml/minの速度で1mlをビベットより滴下する。滴下後更に30分間攪拌を続けると液体は無

トリアジンジチオール類を溶かし、攪拌しながら有機化合物をゆっくりと滴下する。攪拌装置や攪拌速度を特別限定する必要はないが、簡単な装置で比較的高速度で攪拌する方が安定なエマルジョンを与える。又、必要に応じて、高温（50~80℃）で攪拌しても良い。さらに、界面活性剤を少量添加すると、エマルジョンの安定化を促進する。

以上のようにして調整した反応性エマルジョンは24時間以上安定であるが、放置すると、乳濁物が液面に浮上する場合もある。しかし軽く振とうとするとすぐ均一なエマルジョンとなる。このようにして反応性エマルジョンが調整される。

本発明でいう金属とは、少なくともその表面が銅及びその合金、ニッケル及びその合金、鉄及びその合金、銀及びその合金、錫及びその合金、コバルト及びその合金、亜鉛、アルミニウム及びその合金等の金属又はこれらの酸化物などからなる板状、棒状、線状、粉状、及び複雑

色透明から乳濁へ変化し、反応性エマルジョンが得られる。80℃に昇温した反応性エマルジョン200mlに、アセトン脱脂したニッケルメッキ板（鉄板80×30×1mm、メッキ厚2.5μ）を5分間浸漬する。これを水、メタノールで洗浄後150℃の熱風式乾燥器（星和理工製DLS-45）に15分放置して熱処理した。結果を表1に示す。

表中、皮膜重量、硬化度、フェロキシルテスト、腐食度は次のとおりである。

皮膜重量 = (熱処理後の重量) - (反応性エマルジョン処理前の重量)

硬化度の測定：熱処理後の試料をトルエンに24時間浸漬した。

硬化度 =
$$\frac{(\text{浸漬前の重量}) - (\text{浸漬後の重量})}{\text{皮膜重量}}$$

フェロキシルテスト： J I S H 8 6 1 7

腐食度の測定：3%NaCl水溶液を200mlとり、これに表面処理した試料を40℃48hr浸漬して行なった。

腐食度 = 腐食減量(mg) / 面積 × 浸漬時間

表 1 有機化合物の影響

	<div><div><div><div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div><div>R</div><div>N</div><div>N</div><div>N</div><div>N</div></div><div><div><div>H</div><div>C</div><div>H</div><div>H</div><div>H</div></div></div></div></div><div><div><div>R</div><div>M</div></div></div></div></div></div>	有機化合物	皮膜重量 (mg/dm ²)	硬化度 (%)	フエロキシ ンテスト (mg/dm ²)	腐食度 (mg/day/dm ²)
	R - M -					
1	(C ₆ H ₅) ₂ N- Na	重麻仁油	1.5	100	0.2	0.2
2	" K	重麻仁油	2.0	100	0.1	0.8
3	(C ₆ H ₅) ₂ N- Na	オレイルアルコール	1.2	85	0.3	0.8
4	" "	メチルリノレート	1.3	100	0.1	0.3
5	" "	メチルウンデシレート	1.1	85	0.8	0.7
6	" "	ソルビン酸ビニル	0.8	88	0.1	0.1
7	" "	大豆油	1.8	75	0.8	0.8
8	" "	アクリル酸エチルヘキシル	1.2	88	0.2	0.5
9	" "	メタクリル酸ブチル	1.1	88	0.2	0.4
10	" "	性酸オクチル	1.8	100	0.1	0.2
11	" "	流動パラフィン	2.1	83	0.3	0.4
12	" "	ステレン	0.8	85	0.8	0.8
13	" "	ジビニルステレン	1.1	88	0.1	0.2
14	" "	シリコンオイル	1.8	85	0.1	0.1
15	" "	ジオクチルフタレート	2.2	43	0.8	0.8
16	" "	テトラエチレングリコール ジアクリレート	1.1	100	0.4	0.8
17	" "	オクタエチレングリコール オクチルエーテル	1.4	100	0.4	0.8
18	" "	ジドデシルジスルフィド	2.4	100	0.1	0.1
19	" "	WD-40	0.3	100	0.2	0.5
参1	(C ₆ H ₅) ₂ N- Na	-	0	-	1.8	2.8
参2	-	重麻仁油	0	-	2.4	3.3
参2'	-	-	-	-	2.5	3.5

実施例 2

トリアジンジチオール化合物0.4gと水200gからなる水溶液を300mlのトールビーカーにとり、攪拌下で重麻仁油を0.2、0.8、1.0、2.0、4.0gを1ml/minの速度で滴下して反応性エマルジョンを調整する。これにニッケルメッキ板を80℃で6分間浸漬して表面処理した。これを水、メタノールで洗浄後、150℃で15分間加熱して熱処理を行なった。結果を表2に示す。

表 2 トリアジンジチオール化合物の種類と有機化合物の添加量との影響

	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{N} \diagup \text{N} \diagdown \\ \quad \\ \text{HS} \quad \text{SNa} \\ \\ \text{R}- \end{array}$	有機化合物 の添加量 (g)	皮膜重量 (mg/dm ²)	硬化率 (%)	フーロエシ ルテスト (g/dm ²)	腐食度 (mg/day/dm ²)
21	(C ₆ H ₅) ₂ N-	0.2	0.8	100	0.4	0.8
22	"	0.8	2.5	88	0.2	0.8
23	"	1.0	4.5	88	0.1	0.7<
24	"	2.0	8.3	85	0.1<	0.1<
25	"	4.0	15.3	80	0.1<	0.1<
26	C ₆ H ₁₁ NH-	0.4	3.2	85	0.1	0.1<
27	C ₁₂ H ₂₅ NH-	0.4	3.0	84	0.1	0.1<
28	C ₁₈ H ₃₅ NH-	0.4	4.2	83	0.1<	0.1<
29	(CH ₃) ₂ N-	0.4	2.8	88	0.1	0.1
30	(C ₂ H ₅) ₂ N-	0.4	3.8	84	0.1	0.1<
参3	C ₆ H ₅ NH-	0	0.15	-	1.1	1.8
参4	(C ₂ H ₅) ₂ N-	0	0	-	1.0	1.5

実施例 3

ジブチルアミノトリアジンジチオールモノナトリウム 0.4g と水 200g からなる水溶液を 300ml のトルビーカーにとり、これに重麻仁油 2.0g を 1 ml/min の速度で滴下し、さらに 30 分間攪拌すると反応性エマルジョンが得られる。これにアセトン脱脂した金属板 (80×30×1 mm) を 80℃ で 5 分間浸漬し、水、メタノールで洗浄する。更に 135℃ で 5 分間熱処理して試料を得た。結果を表 3 に示す。

表 3 金属の種類の影響

	金属板	皮膜重量 (mg/dm ²)	硬化率 (%)	腐食度 (mg/day/dm ²)
31	銅	27.5	88	0.3
32	黄銅	21.3	88	0.2
33	鉄	13.8	100	2.5
34	亜鉛	18.3	88	1.8
参5	銅	-	-	8.3
参6	黄銅	-	-	4.5
参7	鉄	-	-	6.8
参8	亜鉛	-	-	5.8

(本発明の効果)

以上詳しく説明した通り、本発明に係る金属との反応性エマルジョンは、金属表面と容易に反応し、熱や溶剤と接触しても剥離することのない強固な有機皮膜を金属表面上に生成させることができ、しかも皮膜の厚さも自由に制御できる。そして、上記反応性エマルジョンによって金属表面上に生成した有機皮膜は熱に不融、溶剤に不溶で耐水性であるため、金属の防食に有効的である。また、金属の防食が浸漬という非常に簡単な方法で達成され、かつ複雑な形状のものまで可能であることを考えればその波及効果ははかり知れない。また、本発明で得られた皮膜は反応性であることが予想されるため接着などにも利用することができる。

特 許 出 願 人 有 限 公 司 東 亜 電 化
同 森 邦 夫
代 理 人 弁 理 士 關 川 幹 夫